NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. Daniel BERTHELOT

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS



PARIS
G. STEINHEIL, ÉDITEUR
2, RUE CASIMIR-DELAVIGNE, 2
—
1913

INTRODUCTION

Les recherches que j'ai exécutées depuis vingt-cinq ans ont porté sur des branches variées de la science pure ou appliquée : physique théorique et expérimentale, chimie minérale et organique, électricité, mécanique des fluides, etc.

Il n'entre pas dans le cadre de cette notice d'exposer l'objet de tous ces travaux; je ne saurais indiquer ici, même sommairement, les questions de physique mathématique ou théorique ou de physico-chimie pure que j'ai été amené à aborder. Je laisserai donc de côté dans ce qui suivra tout ce qui concerne mes études sur le rôle des unités spécifiques dans les formules de physique et de chimie, sur l'homogénéité dans les équations de dimensions des grandeurs mécaniques ou électriques, sur la comparaison des systèmes électrostatique et électromagnétique d'unités, etc. Je me bornerai à de brèves mentions bibliographiques relativement à mes recherches de chimie générale, telles que ma méthode de détermination des poids moléculaires ou atomiques par les densités gazeuses à l'état d'extrême raréfaction, et à un court exposé de ma nouvelle méthode de détermination des températures au moyen du phénomène des interférences.

J'indiquerai cependant que mes recherches ont été sanctionnées par l'Académie des Sciences qui leur a décerné en 1898 le prix Jecker, et en 1906 le prix Hughes.

Qu'il me soit permis également de rappeler qu'à la suite de mes études sur les propriétés générales des fluides, tant à l'état liquide qu'à l'état gazeux, deux grandes institutions scientifiques, internationales ou étrangères, m'ont fait l'honneur de me demander mon concours. En 1902, le Bureau International des Poids et Mesures, sur la proposition de son président, M. Foester, directeur de l'Observatoire de Berlin, sollicita de moi un Mémoire contenant l'exposé de mes méthodes pour ramener à l'échelle des températures absolues, les indications des thermomètres à gaz ordinaires. Mes méthodes et mes résultats ont été adoptés et ont passé depuis dans l'usage international. Peu après, M. Walther Nernst, au nom de la Société électrochimique allemande, me priait de vouloir bien lui remettre un Mémoire sur la fixation de la plus importante et la plus fréquemment employée des constantes physico-chimiques, la constante R, dite « constante des gaz par-

faits ». M. Nernst a soutenu lui-même au Congrès International de Chimie appliquée de Rome mes conclusions qui sont aujourd'hui universellement employées.

Je rappellerai enfin que mes travaux de science pure ou appliquée m'ont valu de flatteuses distinctions de la part de quelques-unes des plus importantes sociétés scientifiques et techniques françaises. La Société d'Encouragement à l'Industrie Nationale, qui compte plus de cent années d'existence, m'a appelé en 1913 à faire partie de son bureau en qualité de vice-président. La Société française de navigation aérienne, qui compte maintenant quarante années d'existence, qui a publié les travaux des précurseurs de l'aviation moderne, tels que Penaud et le colonel Renard, et qui représente le seul des groupements aéronautiques ayant un caractère technique et non sportif, tenant des séances scientifiques et publiant des comptes rendus réguliers, m'a élu en 1911, vice-président, et en 1913, président.

Enfin la Société Internationale des Electriciens, le puissant organisme qui groupe les savants et ingénieurs s'occupant de recherches électriques, m'a élu vice-président en 1910 et président en 1913.

Ces faits étant rappelés, je me bornerai, dans la suite de cet exposé, à donner le résumé de ceux de mes travaux comportant des applications dans l'ordre biologique ou pharmaceutique.

Ces travaux sont dominés par deux idées directrices, complémentaires l'une de l'autre.

La première, c'est qu'il n'existe pas dans le domaine biologique d'autres forces que les forces physico-chimiques. J'ai été assez heureux pour pouvoir apporter une démonstration nouvelle de cette proposition dans un cas extrêmement important et qui avait défié jusqu'ici les efforts des chercheurs : je veux parler de l'assimilation chlorophyllienne qui maintient l'équilibre entre le règne minéral, le règne végétal et le règne animal.

J'ai réussi, *au moyen des rayons ultraviolets à reproduire les phénomènes fondamentaux de l'assimilation chlorophyllienne, en l'absence de chlorophylle et en dehors des êtres vivants, c'est-à-dire à réaliser par la lumière, la synthèse des hydrates de carbone (substances ternaires), aux dépens de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau de l'air.*

Faisant un pas de plus, *j'ai pu également combiner au moyen des rayons ultraviolets, les éléments de l'ammoniaque et de l'acide carbonique de l'air, de manière à obtenir la formiamide, la plus simple des substances quaternaires, le point de départ et la base des substances albuminoïdes, qui constituent le protoplasma et la matière vivante.*

La seconde idée qui m'a guidé est la suivante : c'est que si les forces qui agissent dans le monde organique et dans le monde inorganique sont les mêmes, par contre les milieux dans lesquels ces forces s'exercent sont extrêmement différents dans les deux cas.

Les matériaux mis en œuvre par la nature vivante, au lieu d'être de dimensions relativement considérables, comme ceux que nous employons, dans nos machines, sont généralement d'un ordre de grandeur microscopique : l'organisme animal ou végétal est bâti avec des cellules. De là résulte une conséquence capitale au point

de vue énergétique : c'est que, pour une quantité de matière donnée, le rapport de la surface au volume est beaucoup plus grand dans la machine animale que dans les machines artificielles. En d'autres termes, l'énergie de surface ou énergie capillaire, forme d'énergie à peine utilisée dans l'industrie, joue un rôle prépondérant dans le monde animal ou végétal. Par suite, contrairement à ce qui arrive dans nos machines artificielles, dont la puissance est proportionnelle au volume, la machine vivante peut emmagasiner, sous un volume donné, des quantités d'énergie énormes, en raison des petites dimensions de ses éléments constitutifs ; et les échanges d'énergie entre organes voisins se font essentiellement par des variations de surface.

Ce rôle de l'énergie de surface explique que la machine animale ou végétale travaille sous des potentiels beaucoup plus faibles que les machines industrielles. Le chimiste, le physicien, l'ingénieur pour accroître l'effet utile de leurs cornues, de leurs chaudières, de leurs dynamos, augmentent le plus possible les différences de température (potentiel thermique), de force électromotrice (potentiel électrique), d'affinité chimique (potentiel chimique).

Dans l'animal, dans le végétal, au contraire, la température est presque constante, les variations de force électromotrice insignifiantes, le milieu chimique peu éloigné de la neutralité. L'ensemble du système est voisin de l'équilibre au point de vue physique comme au point de vue chimique.

De là, résulte la nécessité pour aborder ces problèmes, d'avoir recours à des méthodes spéciales, d'ordre physico-chimique, plus délicates et plus sensibles que les méthodes ordinaires de laboratoire. *Or, précisément, en 1889 et dans les années suivantes, pour l'étude des équilibres chimiques des sels, des acides et des bases très diluées, et spécialement de ceux de ces corps qui jouent un rôle dans les êtres vivants, ou qui interviennent dans les solutions médicamenteuses (acides amidés, ammoniaque, acide phosphorique, acide salicylique, phénol, etc.), j'ai élaboré une méthode nouvelle, qui permet de suivre les réactions jusque dans les liqueurs les plus pauvres en sels : la méthode des conductibilités électriques.*

A peine employée jusque là par quelques auteurs pour l'étude des électrolytes isolés, je l'ai appliquée à l'examen de leurs mélanges, et cette application s'est généralisée depuis. Aujourd'hui encore, cette méthode reste la plus sensible peut-être et la plus délicate dont nous disposions dans ce domaine.

Au cours de ces études, j'ai été amené à examiner de près les cas très nombreux dans lesquels certains composés de l'organisme peuvent subsister côte à côte, sans être exactement au même niveau énergétique, c'est-à-dire dans des conditions où la thermodynamique exigerait qu'ils entrassent en réaction. On peut dire qu'ils présentent des résistances passives, analogues aux frottements d'une machine légèrement rouillée qui ne se mettrait en mouvement qu'après avoir été lubrifiée au moyen de quelques gouttes d'huile. Ce rôle de lubrifiant qui est joué dans la chimie ordinaire par les catalyseurs, l'est en chimie biologique par les ferments ou diastase.

Pour les chimistes des anciennes écoles, habitués à voir un réactif agir proportionnellement à sa masse, leur rôle est énigmatique, car ils agissent à dose presque

infinitésimale, produisent des effets énormes et se retrouvent presque inaltérés à la fin des réactions. La plupart des chimistes ont demandé la clef de leur action à leur formule de constitution. J'ai été amené à une conception toute différente par *mes études sur les effets chimiques de la lumière et spécialement de la lumière ultraviolette*.

La lumière représente un agent plus délicat, plus nuancé, moins brutal que la chaleur ou l'électricité et qui, par là même, paraît appelé à jouer un rôle précieux, dans les recherches biologiques. Mais, à cause de cette délicatesse même, cet agent était resté jusqu'ici presque sans emploi dans les laboratoires, et le champ des réactions biochimiques de la lumière visible était relativement restreint au début de mes recherches. Heureusement nous avons aujourd'hui dans la lumière ultraviolette un moyen d'action singulièrement plus puissant : *la raison en est, comme je l'ai fait voir, que les rayons ultraviolets représentent de la lumière à un potentiel énergétique plus élevé que la lumière visible.* Dans toutes les sources radiantes que nous connaissons, la *quantité* d'énergie de la partie ultraviolette du spectre est toujours très inférieure à celle de la partie visible; mais la *qualité* de cette énergie étant beaucoup plus élevée, au sens que le principe de Carnot permet d'attacher à ce mot, leur *valeur utilisable* est bien supérieure, et *par des exemples nombreux portant sur les principales catégories des corps organiques (carbures, alcools, aldéhydes, acides, sucres, amides, etc.), j'ai pu montrer l'extrême généralité de leur action.* On a vu plus haut comment, grâce à eux, avaient pu être reproduits *in vitro* les phénomènes de l'assimilation chlorophyllienne.

Leur emploi n'a pas été moins précieux dans l'étude des fermentations; en permettant *de reproduire les actions diastasiques sans les diastases, ils semblent indiquer que le secret des problèmes diastasiques n'est pas d'ordre statique, mais d'ordre dynamique.*

Lavoisier, pour ruiner la théorie matérialiste du phlogistique, qui faisait de la chaleur une matière pondérable s'unissant aux corps ou s'en séparant, imagina de faire brûler un morceau de charbon dans un ballon de verre rempli d'air, en concentrant sur lui, au moyen d'une lentille, les rayons du soleil et en constatant que le poids du système n'avait pas varié.

On porte un coup analogue à la théorie matérialiste des ferments, en montrant, que dans un ballon clos de cristal de roche, on peut, sans invertine, sans pepsine, sans trypsine, sans lipase, sans ferment nitrifiant, par simple irradiation d'un faisceau de lumière ultraviolette produire les dédoublements caractéristiques de la fermentation des sucres, des albuminoïdes, des matières grasses, des matières azotées. A tous ces corps enfermés dans le ballon, nous n'avons ajouté aucune substance nouvelle; nous nous sommes bornés à mettre leurs molécules en mouvement au moyen d'une excitation vibratoire venue du dehors, et aussitôt nous avons vu les fermentations diastasiques se produire.

Ne faut-il pas en conclure que *le ferment lui-même n'agit pas par sa matière, mais bien par son mode de mouvement?*

De quelque nom qu'on appelle les particules ultimes des corps, il est bien certain qu'elles ne sont pas en repos, mais en mouvement. De ce mouvement, la

chimie actuelle, figée dans la recherche des formules de constitution, ne sait rien. Sans méconnaître les succès obtenus dans le passé par cette *chimie statique*, ce n'est pas trop s'avancer que de dire qu'elle *est restée impuissante devant le problème des diastases.* D'ores et déjà, il est permis de penser que la *chimie dynamique* qui ne s'occupera plus seulement de la position des atomes, mais de leur mouvement, sera plus heureuse.

Telles sont, dans leurs grandes lignes, les applications biologiques de mes recherches physico-chimiques. Puisse t'on juger qu'elles nous ont permis de pénétrer un peu plus profondément dans l'intimité de quelques-uns des phénomènes de la vie!

CONDUCTIBILITÉS ÉLECTRIQUES ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES DES SOLUTIONS DILUÉES

BIBLIOGRAPHIE

COMPTES RENDUS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

Sur le déplacement des acides à fonction complexe, t. CIX, p. 801; 1889.

Conductibilités électriques et affinités multiples de l'acide aspartique, t. CIX, p. 864; 1889.

Sur les conductibilités des phénols et des acides oxybenzoïques, t. CX, p. 703; 1890.

Sur les conductibilités des combinaisons de l'ammoniaque et de l'aniline avec les acides oxybenzoïques, t. CX, p. 1066; 1890.

Sur les conductibilités des acides organiques isomères et de leurs sels, t. CXII, p. 46; 1891.

Sur la basicité des acides organiques : acides monobasiques et bibasiques, t. CXII, p. 287; 1891.

Sur la conductibilité des acides organiques tribasiques : caractéristique nouvelle de la basicité, t. CXII, p 335; 1891.

Étude sur la neutralisation chimique des acides et des bases au moyen des conductibilités électriques, t. CXIII, p. 261; 1891.

Sur l'existence des sels acides ou basiques des acides monobasiques en liqueur très étendue, t. CXIII, p. 641; 1891.

Sur les trois basicités de l'acide phosphorique, t. CXIII, p. 851; 1891.

ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Recherches sur les conductibilités électriques des acides organiques et de leurs sels, 6e série, t. XXIII, p. 5-115; 1891.

Étude sur la neutralisation des acides et des bases par la méthode des conductibilités électriques, 6e série, t. XXIV, p. 5-45; 1891.

Sur les conductibilités électriques de l'acide phosphorique et des phosphates alcalins, 6e série, t. XXVIII, p. 5-28; 1893.

JOURNAL DE PHYSIQUE.

Sur l'application des conductibilités électriques à l'étude de la neutralisation des acides 2e série, t. X, p. 458-468; 1891.

A. — Méthode employée et problèmes physico-chimiques abordés.

L'étude de la constitution et des équilibres des composés chimiques en dissolution réclame l'emploi de méthodes fondées sur les propriétés physiques des systèmes : propriétés thermiques, optiques, électriques, etc. Les mesures calorimétriques qui fournissent une évaluation directe de l'énergie mise en jeu dans les phénomènes ont été les premières employées dans les recherches classiques de M. Berthelot.

Les mesures de résistances électrolytiques sont de date plus récente; leur emploi se recommande dans nombre de circonstances; elles permettent de poursuivre l'examen des réactions chimiques jusque dans les liqueurs très diluées : avantage précieux dans le cas des corps peu solubles dans l'eau.

J'ai employé dans la plupart de mes mesures des solutions contenant $\frac{1}{100}$ ou $\frac{1}{200}$ d'équivalent de base, d'acide ou de sel par litre; dans certains cas même j'ai fait usage de liqueurs jusqu'à 100 fois aussi diluées.

Les Mémoires sur les propriétés électriques des dissolutions se sont multipliés durant ces dernières années; mais quand j'abordai cette étude en 1889, les auteurs qui m'avaient précédé dans cette voie étaient encore peu nombreux. F. Kohlrausch et Ostwald en Allemagne, Lenz en Russie, Bouty en France venaient de mesurer les conductibilités des principaux composés chimiques, tant minéraux qu'organiques (acides, bases, sels), dans des dissolutions de concentration moyenne ou faible.

Je me suis proposé tout d'abord d'appliquer cette méthode à l'examen de certains équilibres chimiques analogues à ceux qui se produisent dans l'organisme humain.

Il me parut, en effet, que la méthode électrique se prêtait particulièrement à l'examen des réactions qui ont lieu dans des liqueurs relativement pauvres en sels. Quand on examine à l'état normal ou à l'état pathologique les principaux liquides de l'organisme (urine, sang, suc gastrique, etc.), ainsi que les équilibres des divers sels organiques (chlorure de sodium, phosphates, lactate, carbonate et bicarbonate de soude, etc.), en présence de ces liquides, on constate le rôle capital que joue, dans ces réactions, une classe fort importante de corps, à savoir ceux qui sont doués à la fois de propriétés acides et de propriétés basiques : tels sont la glycollamine, l'alanine, la leucine, la tyrosine, la sérine, et plus généralement l'albumine elle-même ainsi que ses dérivés. La réunion dans un même composé de deux fonctions antagonistes, la fonction acide et la fonction alcaline, donne lieu à des équilibres complexes. C'est précisément la coexistence de ces deux fonctions qui a permis, une douzaine d'années plus tard, à Fischer, de combiner ces corps à eux-mêmes, pour arriver à ces édifices complexes qu'il a nommés *polypeptides*, et de faire ainsi un premier pas dans la voie de la synthèse des albuminoïdes. Les phénomènes d'équilibre que j'ai étudiés se compliquent encore si les réactions se passent en présence d'une membrane : certains corps se dialy-

sant plus facilement, l'équilibre se trouve modifié. C'est dans cet ordre d'idées qu'on peut chercher l'explication de certaines particularités en apparence paradoxales : ainsi le fait que, le sang étant plutôt alcalin, l'urine soit acide.

Pour aborder l'étude de ces équilibres spéciaux, je me suis d'abord adressé à l'acide aspartique, corps qui possède une fonction alcaline et deux fonctions acides, et dont les conductibilités électriques n'avaient pas encore été mesurées. J'ai examiné l'acide lui-même, ses sels neutres ou acides de potasse et de soude, ses équilibres en présence de quantités variables de soude, d'acide chlorhydrique et de chlorure de potassium.

Des études du même genre ont été faites avec le glycocolle ou acide amidoacétique, qui est le plus simple des acides à fonction basique, et avec les trois acides amidobenzoïques.

J'ai étendu ensuite le champ de ces recherches et j'ai étudié dans sa généralité le problème de la neutralisation des acides tant minéraux qu'organiques, ainsi que les problèmes de Mécanique chimique qui s'y rattachent, tels que : formation de sels neutres, acides ou basiques pour les acides monobasiques et polybasiques; dissociation et recomposition progressive de ces composés sous l'action d'un excès d'eau, d'acide ou de base; influence des fonctions différentes (alcool, phénol, alcali), jointes à la fonction acide, analogies et différences des isomères, etc.

Tandis que les travaux antérieurs relatifs aux conductibilités portent presque tous sur des électrolytes isolés, il s'agit surtout ici des équilibres entre plusieurs électrolytes en présence.

B. — Neutralisation des acides et des bases; étude de la fonction acide et détermination de la basicité.

La méthode employée pour étudier la neutralisation consiste à ajouter à un acide des quantités régulièrement croissantes d'alcali et à mesurer les conductibilités de ces mélanges en proportions variables. Les solutions étant faites au même titre, les liqueurs contiennent d'abord un excès d'acide; au moment où les proportions sont égales, elles sont chimiquement neutres; ensuite elles contiennent un excès d'alcali.

La marche du phénomène peut être traduite aux yeux par une représentation graphique obtenue en portant en abscisses les conductibilités, en ordonnées les proportions relatives de l'un des corps, la base par exemple. On obtient ainsi les *courbes de neutralisation*.

J'ai reconnu que l'aspect des courbes diffère suivant que l'on opère avec des acides forts ou des bases fortes; ou, au contraire, avec des acides faibles ou des bases faibles.

Il existe, en effet, entre la conductibilité électrique et la force chimique des acides et des bases, un certain parallélisme, qui permet de séparer les électrolytes en deux groupes.

Le premier groupe comprend les acides forts et les bases fortes, ainsi que tous

les sels neutres. Ces corps sont bons conducteurs, même en solutions concentrées, et leur conductibilité moléculaire varie peu avec la dilution.

Le second groupe comprend les acides faibles (presque tous les acides organiques) et les bases faibles. Ces corps conduisent fort mal en solutions concentrées; mais leur conductibilité moléculaire varie très rapidement avec la dilution, et, en solutions très diluées, ils finissent par conduire presque aussi bien que les électrolytes du premier groupe.

Considérons maintenant un mélange de deux électrolytes de même concentration moléculaire. Si ces deux électrolytes appartiennent au premier groupe, la conductibilité du mélange se calcule par une simple règle de proportionnalité, et avec la représentation graphique proposée plus haut, le phénomène est représenté par une ligne droite.

Au contraire, si l'on mélange soit un électrolyte du premier groupe avec un électrolyte du second groupe, soit deux électrolytes du second groupe, la conductibilité ne peut plus se calculer aussi simplement. Pour faire le calcul on s'appuie sur les considérations suivantes :

L'expérience prouve que la conductibilité moléculaire ne croit pas indéfiniment avec la dilution, mais tend vers une limite que je désignerai par μ_∞. Le rapport entre la conductibilité actuelle μ d'une liqueur à titre donné et cette limite μ_∞ représente ce que M. Bouty appelle le *nombre de molécules électrolytiques*, et ce que M. Arrhenius appelle le *nombre d'ions dissociés* par unité de volume. Ceci étant posé, pour appliquer une règle de proportionnalité, il faut ramener les solutions A et B à renfermer le même nombre de molécules électrolytiques par litre. On y parvient en supposant que l'on enlève une partie de l'eau dans laquelle est dissous le corps B pour l'ajouter à celle dans laquelle est dissous le corps A; par suite de cette opération, le corps A se trouve plus dilué, sa conductibilité moléculaire a augmenté, le corps B se trouve plus concentré, sa conductibilité moléculaire a diminué.

Si l'on figure graphiquement les résultats obtenus avec les électrolytes du second groupe, le phénomène n'est plus représenté par une droite, mais par une courbe. On trouvera plus loin plusieurs exemples de telles courbes, qui caractérisent par conséquent la force relative des acides et des bases.

Dans tous les cas, on peut calculer la valeur théorique de la conductibilité d'un mélange; dans l'hypothèse où il n'y aurait pas action chimique, on mesure la conductibilité réelle. Toute différence entre ces deux nombres est l'indice d'une réaction.

Les mesures ont été exécutées par la méthode électrométrique, proposée par M. Lippmann et fondée sur l'emploi combiné des électrodes impolarisables et de l'électromètre capillaire, en employant les dispositifs imaginés par M. Bouty. Cette méthode, très sensible et très sûre, est la seule qui supprime complètement la polarisation; c'est la meilleure que l'on ait pour mesurer les résistances liquides.

Ceci posé, considérons la *neutralisation d'un acide fort par une base forte* (c'est-à-dire de deux électrolytes du premier groupe), de l'acide chlorhydrique

par la potasse, tous deux à $\frac{1}{100}$ d'équivalent par litre, par exemple. Prenons d'abord l'acide seul et augmentons progressivement la quantité d'alcali. La liqueur est d'abord acide; pour le mélange à proportions égales, elle est neutre et renferme du chlorure de potassium à $\frac{1}{200}$ d'équivalent par litre; ensuite elle devient alcaline.

La courbe de neutralisation (*fig.* 1) se compose de deux lignes droites faisant entre elles un angle aigu; la première, au-dessous de $y = 0{,}5$, se rapporte aux liqueurs acides; elle est déterminée par les conductibilités de l'acide chlorhydrique et du chlorure de potassium; la seconde, au-dessus de $y = 0{,}5$, se rapporte aux

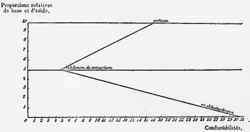


Fig. 1. — Neutralisation d'un acide fort (acide chlorhydrique) par une base forte (potasse). Le sel neutre (chlorure de potassium) répond à un point anguleux bien marqué, ce qui montre qu'il est stable même en dissolution étendue.

liqueurs alcalines; elle est déterminée par les conductibilités du chlorure de potassium et de la potasse; de tous les points de la courbe, celui qui représente le sel neutre répond à la conductibilité la plus faible.

Toutes les liqueurs acides peuvent être envisagées comme des mélanges d'acide et de sel neutre; toutes les liqueurs alcalines comme des mélanges de sel neutre et de potasse.

La *neutralisation d'un acide faible* (acide acétique) *par une base faible* (ammoniaque) est représentée dans la figure 2. Ici encore le sel neutre est stable même en dissolution étendue et correspond à un point anguleux bien marqué.

Dans les exemples précédents, il y a changement brusque dans l'allure de la courbe pour $y = 0{,}5$, c'est-à-dire au moment de la neutralisation. La combinaison de l'acide et de la base pour donner le sel neutre peut être regardée comme une combinaison à peu près intégrale et complète; elle est stable en présence d'un grand excès d'eau.

Il n'en est plus de même dans la *neutralisation de l'ammoniaque* (*base faible* médiocrement conductrice) *par le phénol* (*corps non conducteur en dissolution*)

dont la fonction alcoolique est analogue à la fonction acide, mais encore plus faible. La courbe de neutralisation (*fig.* 3) n'offre plus, pour $y = 0{,}5$, de point anguleux; ses deux portions se raccordent exactement. Dans ce cas, en effet, l'union du phénol et de l'alcali à équivalents égaux ne donne qu'une combinaison



Fig. 2. — Neutralisation d'un acide organique faible (acide acétique) par une base organique faible (ammoniaque). Le sel neutre (acétate d'ammoniaque) répond à un point anguleux et est stable en dissolution étendue.

en grande partie dissociée par l'eau et qui tend à se compléter peu à peu, par l'addition d'excès croissants soit de phénol, soit d'ammoniaque.

La neutralisation de l'acide acétique (*acide faible*, médiocrement conducteur) par l'aniline (*base très faible*, non conductrice) offre un cas analogue avec interversion des rôles des électrolytes.

Les exemples précédents sont relatifs à la neutralisation des acides monoba-



Fig. 3. — Neutralisation d'un corps à fonction légèrement acide (phénol) par une base faible (ammoniaque). Il n'y a plus de point anguleux correspondant à la neutralisation, ce qui montre que la combinaison saline (phénate d'ammoniaque) est instable et dissociée par l'eau.

siques. ***Si l'acide est bibasique*** (acides sulfurique, oxalique, etc.), outre le sel neutre qui répond au mélange de l'acide et de l'alcali à équivalents égaux, il se forme un sel acide qui répond au mélange de deux équivalents d'acide pour un de base.

La courbe se compose de trois portions à peu près rectilignes déterminées par les points qui représentent l'acide oxalique, l'oxalate acide, l'oxalate neutre et la potasse. On doit remarquer que les deux portions de courbe situées au-dessous de $y = 0{,}5$ ne sont pas exactement des droites : en effet, l'oxalate acide est partiellement dissocié en solution aqueuse, et l'addition d'un excès d'alcali ou d'acide détermine la recomposition partielle du corps.

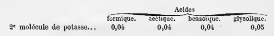
Si l'acide bibasique était un acide faible (acide succinique, par exemple) les droites comprises entre $y = 0{,}500$ et $y = 0{,}333$ d'une part; $y = 0{,}333$ et $y = 0$, d'autre part, seraient remplacées par deux portions de courbe tournant leur convexité vers Oy.

L'examen de ces courbes, ou mieux, la comparaison des nombres observés avec les nombres calculés pour les mélanges, permettent de caractériser la *basicité* d'un acide.

Si le poids moléculaire est connu (par les densités gazeuses de l'acide ou de ses éthers, par les points de congélation, ou par toute autre méthode), il suffit d'ajouter à une molécule d'acide 1, 2, 3, molécules d'alcali et de voir après laquelle de celles-ci s'arrête l'influence sur la conductibilité.

Considérons le mélange à molécules égales d'un acide quelconque et de potasse : ajoutons-y une nouvelle molécule de potasse et inscrivons en regard les différences des conductibilités.

Avec les acides monobasiques on n'observe que de faibles différences :



	Acides			
	formique.	acétique.	benzoïque.	glycolique.
2ᵉ molécule de potasse...	0,04	0,04	0,04	0,05

Avec les acides bibasiques, on aura des différences considérables pour la deuxième molécule de potasse, en raison de la basicité de l'acide :

	Acides					
	oxalique.	malonique.	succinique.	pyrotartrique.	phtalique.	camphorique
2ᵉ molécule...	0,31	0,28	0,29	0,31	0,31	0,32
3ᵉ molécule...	0,03	0,03	0,06	0,03	0,03	0,05

mais la troisième molécule de potasse n'exerce plus qu'une action résiduelle analogue à celle qu'avait la deuxième pour les acides monobasiques.

De même pour les acides tribasiques au delà de la troisième molécule de potasse :

	Acides	
	citrique.	aconitique.
2ᵉ molécule	0,31	0,33
3ᵉ molécule	0,20	0,20
4ᵉ molécule	0,06	0,05

Enfin les différences analogues relatives à 1, 2, 3, 4, 5 molécules en excès ajoutées au mélange à molécules égales d'acide mellique (acide hexabasique) et de potasse conduisent à des conclusions semblables. Elles répondent aux six basicités successives de l'acide. La septième molécule ne produit plus qu'une différence de conductibilité très inférieure aux précédentes.

Les conductibilités électriques fournissent donc une caractéristique nouvelle pour la basicité des acides dont on connaît le poids moléculaire ; on peut définir ainsi par des procédés purement physiques la basicité d'un acide sans en connaître, ni la formule, ni même la composition élémentaire.

Si l'on suppose inconnu le poids moléculaire de l'acide et connu seulement l'équivalent, c'est-à-dire si la neutralité a pu être déterminée au moyen des réactifs colorés, du tournesol, de la phtaléine, etc., le calcul fondé sur les conductibilités permet de distinguer un acide monobasique d'un acide polybasique. Il suffit de voir si un excès d'acide ajouté au sel neutre détermine la formation partielle de sels acides, ce qui se traduit par l'abaissement de la conductibilité du mélange au-dessous de la valeur calculée. Ainsi, si l'on ajoute à l'acétate neutre un ou deux équivalents d'acide acétique, les conductibilités calculées sont 265 et 207, les conductibilités observées sont 263 et 206; elles n'en diffèrent pas sensiblement : l'acide est donc monobasique. Si l'on ajoute au fumarate neutre un ou deux équivalents d'acide fumarique, les conductibilités calculées sont 400 et 442 ; les conductibilités observées sont 306 et 300 : la différence est très forte, l'acide est donc polybasique.

C. — Étude de l'isomérie et des groupements fonctionnels.

Des recherches précédentes se dégagent également diverses conclusions relatives à l'*isomérie*.

J'ai opéré sur des acides isomères à fonction simple, tels que les acides maléique et fumarique d'une part, itaconique, mésaconique et citraconique d'autre part, et sur des acides à fonction complexe : acides phénols, acides alcools et acides amidés.

Ces acides présentent les divers cas d'isomérie. Les uns offrent les trois cas d'isomérie ortho, méta et para caractéristiques de la série benzénique; tels sont les trois acides oxybenzoïques et les trois acides amidobenzoïques. D'autres présentent le type de l'isomérie symétrique : ce sont les acides tartriques. D'autres, enfin, présentent l'exemple d'une isomérie non encore expliquée d'une manière certaine : ce sont les acides maléique et fumarique, et les acides itaconique, mésaconique et citraconique.

Les nombres observés conduisent aux conséquences suivantes :

Les conductibilités des acides isomères libres sont, en général, différentes, ce qui fournit un moyen de les distinguer. Mais cette diversité cesse par le fait de la neutralisation; les conductibilités des sels neutres de potasse sont les mêmes pour les acides à fonction simple, tels que les maléate et fumarate, les itaconate, mésa-

conate et citraconate. Elles sont également les mêmes pour les divers tartrates symétriques ou non, pour les trois amidobenzoates. Enfin, elles sont voisines pour les trois oxybenzoates.

La variation de la conductibilité des acides isomères avec la dilution fournit souvent des indications intéressantes. J'ai constaté que, tandis que l'acide fumarique se comporte comme un acide bibasique, l'acide maléique au contraire se rapproche des acides monobasiques ; le second atome d'hydrogène de la molécule ne prend aucune part à l'électrolyse. Ces faits s'expliqueraient si l'on admettait que, tandis que les deux fonctions de l'acide fumarique sont représentées par deux carboxyles COOH, l'une seulement des fonctions acides de l'acide maléique est représentée par un carboxyle COOH, la seconde résultant par exemple du voisinage d'un carbonyle CO et d'un oxhydryle alcoolique OH : l'expérience montre en effet que l'hydrogène de l'oxhydryle alcoolique ou phénolique ne prend pas part à l'électrolyse. On sait que les formules proposées pour expliquer l'isomérie de ces acides sont très nombreuses. Sans faire un choix entre elles, il est permis de remarquer que les formules les plus en faveur aujourd'hui, celles qui admettent une isomérie dans l'espace, n'expliquent pas la diversité des propriétés électriques des deux corps.

La dissociation inégale des sels acides que j'ai mise en évidence jusque dans les liqueurs très diluées permet d'établir de nouvelles distinctions entre les acides isomères tels que l'acide maléique et l'acide fumarique, l'acide citraconique et l'acide mésaconique.

Les nombres obtenus font ressortir le parallélisme des acides citraconique et maléique d'une part, mésaconique et fumarique d'autre part. Ce parallélisme est conforme à l'ensemble des propriétés chimiques de ces corps.

Il résulte de ce qui précède que les courbes de neutralisation de deux acides isomères, tels que les acides maléique et fumarique, diffèrent entre $y = 0$ et $y = 0,5$, c'est-à-dire jusqu'au point correspondant à la neutralisation, et se confondent ensuite.

Les courbes relatives aux *acides à fonction complexe* offrent également des caractères spéciaux.

Soit à étudier la fonction *phénol*. Les conductibilités des trois acides oxybenzoïques sont différentes et les trois courbes pour $y = 0$ partent de trois points différents; elles se rapprochent jusqu'à se confondre presque pour $y = 0,5$, ordonnée correspondant aux sels neutres; mais au lieu de rester confondues à partir de ce point, comme il arrive pour les acides isomères à fonction simple, elles se séparent de nouveau. La courbe de l'acide salicylique se dirige presque en ligne droite vers le point qui répond à la potasse, tandis que les deux courbes des acides méta et para s'en écartent d'abord pour ne s'en rapprocher qu'à partir de $y = 0,666$. On en conclut que *la fonction phénol ne joue qu'un rôle très effacé dans l'acide salicylique dissous, tandis qu'elle subsiste dans les acides méta et para à côté de la fonction acide* et détermine la formation des sels polybasiques. Il y a là un exemple intéressant de l'influence qu'exercent deux groupements fonctionnels l'un sur l'autre suivant leur position dans la molécule.

L'étude de la neutralisation de ces mêmes acides oxybenzoïques par l'ammoniaque confirme ces conclusions (*fig.* 4). La courbe de l'acide salicylique ne manifeste pas l'existence d'un salicylate basique, tandis que les courbes de l'acide méta et surtout de l'acide para révèlent l'existence de sels basiques; toutefois ces sels sont plus fortement dissociés par l'eau que les sels de potasse correspondants.

En ce qui concerne la fonction *alcool* simple ou répétée plusieurs fois, elle ne se manifeste plus dans les liqueurs diluées que j'ai examinées, pour aucun des acides que j'ai étudiés (acides glycolique, malique, tartrique, citrique). Les alcoolates sont donc totalement dissociés dans ces solutions étendues.

En ce qui concerne la fonction *alcali*, elle se manifeste dans le groupe des acides amidés que j'ai étudiés (acide amidoacétique; acides amidobenzoïques ortho, méta et para; acide aspartique) par une série de caractères très nets. Le premier

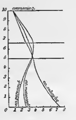


Fig. 4. — Étude de l'isomérie de l'acide salicylique et des acides méta et oxybenzoïques. Les composés salins correspondant à la fonction acide sont stables; ceux correspondant à la fonction phénol sont inégalement stables chez les trois isomères.

est l'anomalie dans la variation de conductibilité de ces acides, anomalie qui s'explique par la formation de sels complexes dus aux fonctions antagonistes de ces corps. Ces sels se détruisent par la dilution; les mesures de conductibilité montrent que les dernières traces en disparaissent dans le cas de l'acide aspartique à partir des solutions à $\frac{1}{500}$ d'équivalent par litre.

Dans le cas de ce même acide aspartique, qui est bibasique, l'une des fonctions acides est neutralisée dans l'intérieur de la molécule par la fonction alcaline, en sorte que, contrairement à ce qui a lieu pour les acides bibasiques vrais que j'ai examinés (oxalique, malonique, succinique, pyrotartrique, phtalique, camphorique, fumarique, maléique, citraconique, mésaconique, itaconique, etc.), il suffit d'ajouter à une molécule d'acide une seule molécule de potasse pour avoir un sel neutre, stable en dissolution. Si l'on ajoute une seconde molécule de potasse, on obtient un second sel neutre.

La fonction alcaline des acides amidés se révèle nettement dans leurs mélanges avec l'acide chlorhydrique. Il y a combinaison et formation de chlorhydrates partiel-

lement dissociés. De même que la fonction phénol dans les acides oxybenzoïques, la fonction alcaline dans les acides amidobenzoïques est influencée par la plus ou moins grande proximité des groupes fonctionnels dans la molécule. Ici également, c'est chez l'acide ortho que la seconde fonction, la fonction alcaline, joue le rôle le plus effacé.

La fonction alcaline des acides amidés se manifeste encore quand on les mélange à des sels neutres. L'addition d'acide aspartique à une solution de chlorure de potassium produit une double décomposition qui engendre une petite quantité d'acide chlorhydrique libre. Si à une solution à $\frac{1}{100}$ d'équivalent par litre d'acide aspartique on ajoute un volume égale d'une solution à $\frac{1}{100}$ d'équivalent par litre de chlorure de potassium, la mesure des conductibilités montre que les $\frac{9}{100}$ du sel sont décomposés et donnent naissance à une quantité équivalente d'acide chlorhydrique libre dans la liqueur.

Des études de ce genre jettent un certain jour sur la question souvent discutée de l'acidité stomacale. Les équilibres précédents sont en effet analogues à ceux qui se produisent dans l'organisme par suite de la réunion de la fonction acide et de la fonction basique dans les dérivés de l'albumine.

D. — Étude spéciale de l'acide phosphorique et des phosphates.

Je citerai, à titre d'exemple de l'application des notions précédentes, l'étude que j'ai faite des *trois basicités de l'acide phosphorique.*

J'ai mesuré à diverses dilutions les conductibilités de l'acide libre, ainsi que de ses sels de soude, de potasse et d'ammoniaque.

Le Tableau des conductibilités de l'acide libre m'a permis de mettre en lumière un fait caractéristique, à savoir qu'au point de vue des conductibilités électriques l'acide phosphorique se comporte comme un acide monobasique.

On sait, en effet, que les conductibilités moléculaires des divers acides monobasiques, très différentes dans les solutions concentrées, se rapprochent de plus en plus dans les solutions diluées et tendent vers des limites voisines de 275 pour les acides organiques et de 320 pour les acides minéraux. Les conductibilités moléculaires des acides bibasiques, au contraire, dépassent beaucoup ce maximum et tendent vers une limite à peu près deux fois aussi élevée. Les conductibilités des acides tribasiques, enfin, tendent vers une limite encore plus élevée.

Or le maximum de conductibilité de l'acide phosphorique est égal à 295 environ, c'est-à-dire voisin de celui des acides monobasiques.

Ceci montre, que, sur les 3 atomes d'hydrogène que contient la molécule PO^4H^3 de l'acide phosphorique, il n'y en a jamais qu'un seul qui prenne part à l'électrolyse. La décomposition se fait à toutes les dilutions, selon le schéma

$$PO^4H^3 = PO^4H^2 + H.$$

Par suite, ni le deuxième, ni le troisième atome d'hydrogène de la molécule PO^4H^3 ne se rendent au pôle négatif. Ces deux atomes, bien que substituables chacun par un métal, ne se comportent pas, au point de vue de l'électrolyse, comme les atomes d'hydrogène des acides proprement dits. Ils rappellent plutôt les atomes d'hydrogène de l'oxhydryle phénolique OH ou des corps analogues, qui, bien que capables de donner des sels, ne prennent pas part à l'électrolyse. L'acide phosphorique peut être comparé aux acides oxybenzoïques, qui réunissent la fonction acide et la fonction phénol, et dont la conductibilité croît comme celle des acides monobasiques.

L'étude des conductibilités des sels de soude, de potasse ou d'ammoniaque prouve que ces phosphates monobasiques et bibasiques sont stables, même dans

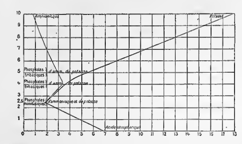


Fig. 5. — Neutralisation de l'acide phosphorique par une base forte (potasse) et par une base faible (ammoniaque). Les phosphates monobasiques sont stables en dissolution étendue; le phosphate bibasique de potasse est stable, mais celui d'ammoniaque subit une légère dissociation; enfin les phosphates tribasiques sont dissociés par l'eau.

des dissolutions diluées, tandis que les phosphates bibasiques sont décomposés par l'eau.

Les courbes de neutralisation démontrent le même fait (*fig.* 5).

Quand on ajoute à l'acide phosphorique libre des quantités croissantes de l'un quelconque des trois alcalis (soude, potasse ou ammoniaque), les conductibilités décroissent linéairement jusqu'à la formation du phosphate monobasique. Ce sel correspond à un point anguleux très marqué, à partir duquel les conductibilités augmentent linéairement jusqu'à la formation du phosphate bibasique. Cette marche linéaire du phénomène prouve que *les phosphates monobasiques ou bibasiques des trois alcalis considérés sont stables en dissolution même très étendue.*

Au point correspondant au phosphate bibasique, la courbe s'infléchit une seconde fois; mais la variation n'est plus linéaire entre ce point et celui qui répond au phosphate tribasique : en ce dernier, d'ailleurs, il n'y a plus aucun changement dans la direction de la courbe. *Les phosphates tribasiques de soude,*

de potasse ou d'ammoniaque sont presque entièrement dissociés dans les solutions étendues.

Si, au lieu d'opérer avec des solutions à $0^{éq},01$ par litre d'acide phosphorique ou d'alcali, on opère avec des solutions plus concentrées, telles que celles à 0, 5 ou $0^{éq},1$ par litre, on constate que le phosphate tribasique correspond, comme les phosphates monobasique et bibasique, à une inflexion de la courbe; mais cette inflexion s'efface de plus en plus avec la dilution.

L'acide phosphorique diffère complètement, à ce point de vue, des acides tribasiques vrais (tricarballylique, aconitique, citrique, etc.), dont *les sels monobasiques et bibasiques* (sels acides) *sont en partie dissociés par l'eau, les sels tribasiques* (neutres), *au contraire, étant stables en dissolution.*

La comparaison des phosphates de potassium et d'ammonium permet d'aller plus loin. M. Lenz a fait voir que les conductibilités des sels formés par K et AzH^4 avec les acides forts ont, en solution très étendue, des conductibilités égales. J'ai montré qu'avec les acides plus faibles, tels que la plupart des acides organiques, les conductibilités ne sont plus égales, mais qu'elles restent voisines, les sels de potassium l'emportant de quelques centièmes sur les sels d'ammonium correspondants; j'ai fait voir enfin qu'avec le phénol cette différence s'exagère et devient très considérable. J'ai appliqué ces caractères aux acides oxybenzoïques et mis en évidence, par ce procédé, leur double fonction d'acides faibles et de phénols.

Ces notions trouvent également une application dans le cas présent. *Les conductibilités des phosphates monobasiques de* K *et de* AzH^4 *deviennent égales en solution étendue; celle du phosphate bibasique de potassium l'emporte d'environ* 6 *pour* 100 *sur celle du phosphate bibasique d'ammonium; enfin celle du phosphate tribasique de potassium est de beaucoup supérieure à celle du phosphate tribasique d'ammonium.*

Le graphique donné plus haut montre bien ces relations; les deux courbes se superposent jusqu'aux phosphates monobasiques; de là aux phosphates bibasiques elles se séparent sans beaucoup s'écarter; à partir de ceux-ci, elles divergent complètement.

La première fonction acide de l'acide phosphorique rappelle donc celle des acides forts, la seconde celle des acides faibles, la troisième celle du phénol.

Il est clair d'ailleurs qu'il faut voir là une comparaison destinée à montrer la diversité des trois fonctions acides de l'acide phosphorique et non une assimilation rigoureuse : la présence du carbone dans un cas, du phosphore dans l'autre, imprimant aux composés des caractères propres.

En résumé, l'ensemble des propriétés électriques de l'acide phosphorique et de ses sels conduisent à y voir non pas un acide tribasique, mais un acide monobasique à fonction complexe.

E. — Applications des résultats précédents à l'étude des médicaments et de leurs falsifications, ainsi qu'à celle des liquides normaux ou pathologiques de l'organisme.

Les recherches qui précèdent, relatives aux propriétés fonctionnelles des acides et des alcalis et principalement des composés organiques, présentent un intérêt spécial par leurs applications à l'analyse des liquides normaux et pathologiques et plus particulièrement à l'étude des médicaments chimiques.

Sans prétendre énumérer toutes ces applications, je rappellerai d'abord combien est grand le rôle des acides amidés de l'ordre de ceux que j'ai examinés dans l'organisme animal et quelles sont leurs relations en particulier avec les composés albuminoïdes.

J'ai également insisté sur l'étude de la fonction phénolique associée à la fonction acide dans l'acide salicylique et les composés du même ordre. On conçoit comment l'inégalité d'action thérapeutique de semblables acides isomères peut être liée avec les différences fonctionnelles qui ressortent de l'étude des conductibilités, et il en est de même des diversités de réaction introduites par l'association de la fonction alcoolique avec la fonction acide.

Les notions que j'ai dégagées par l'étude de l'acide phosphorique et des phosphates trouvent une application dans la question fort importante, au point de vue physiologique et médical, de l'*acidité de l'urine*. Les trois fonctions acides de l'acide phosphorique étant très inégales, il en résulte que les acides faibles qu'on trouve dans l'organisme (acide carbonique et bicarbonates alcalins dans le sang, acide lactique dans les muscles) ne peuvent pas déplacer la première fonction, tandis qu'ils déplacent à peu près entièrement la troisième et se partagent les bases alcalines ou alcalino-terreuses avec la seconde. La méthode des conductibilités électriques se prête fort bien à l'étude d'équilibres de cet ordre.

Si l'on remarque la complexité de constitution des alcalis organiques employés en thérapeutique et leurs relations étroites avec les acides amidés d'une part, avec les phénols et les alcools d'autre part, on conçoit l'utilité de méthodes physico-chimiques telles que celles décrites plus haut, tant pour éclaircir la constitution des corps que pour suivre les effets des médicaments sur l'organisme.

J'ai montré plus haut comment la méthode électrique se prêtait particulièrement à l'étude des réactions dans des liqueurs pauvres en matières salines, ce qui est le cas de la plupart des liqueurs physiologiques. Elle a fourni des procédés nouveaux pour comparer les liquides de l'organisme dans l'état normal ou pathologique et est fréquemment employée aujourd'hui pour vérifier la pureté des liqueurs médicamenteuses ou pour déceler les falsifications des boissons alimentaires.

RECHERCHES DE PHYSIQUE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE

A. — RECHERCHES PYROMÉTRIQUES

BIBLIOGRAPHIE

COMPTES RENDUS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

Sur une nouvelle méthode pour la mesure des températures, t. CXX, p. 831; 1895.
Sur la mesure des hautes températures par la méthode interférentielle, t. CXXVI, p. 410; 1898.
Sur les points de fusion de l'argent et de l'or, t. CXXVI, p. 473; 1898.
Sur les points d'ébullition du zinc et du cadmium, t. CXXXI, p. 380; 1900.
Sur le point d'ébullition du sélénium et sur quelques constantes pyrométriques, t. CXXXIV, p. 705; 1902.
Sur la graduation des couples thermo-électriques, t. CXXXIV, p. 983; 1902.
Sur le point de fusion de l'or, t. CXXXVIII, p. 1153; 1904.

ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Sur une méthode optique nouvelle pour la mesure des températures en valeur absolue, 7e série, t. XXVI, p. 58-144; 1902.

JOURNAL DE PHYSIQUE

Nouvelle méthode pour la mesure des températures, 3e série, t. IV, p. 357; 1895.

BULLETIN DU MUSÉUM D'HISTOIRE NATURELLE

Sur une nouvelle méthode pour la mesure des températures, n° 6, p. 304; 1898.

Les recherches pyrométriques que j'ai poursuivies pendant près de 7 ans m'ont amené à une méthode optique, fondée sur le phénomène des interférences, et permettant d'évaluer en valeur absolue la température d'une masse gazeuse par le

simple examen d'un rayon lumineux qui l'a traversée, indépendamment de la nature, de la forme ou des dimensions de l'enveloppe thermométrique.

C'est la mesure des indices de réfraction qui m'a fourni la base d'une telle méthode. Aucune constante physique n'est apte à donner une mesure aussi exacte de la densité d'un milieu. *Le retard apporté par un corps à la vitesse de la lumière dépend uniquement de la quantité de matière traversée.*

Telle est la proposition fondamentale sur laquelle je me suis appuyé dès 1895. Il n'est pas superflu de remarquer l'accord complet de mon point de vue d'alors avec les théories modernes qui ont fait disparaître peu à peu la distinction de la matière et de l'énergie en attribuant à celle-ci les propriétés regardées si longtemps comme caractéristiques de la matière : la pesanteur, l'inertie, etc. En sorte qu'aujourd'hui on est amené à dire simplement : Le vide est la région de l'espace où les perturbations électromagnétiques se propagent avec une vitesse constante

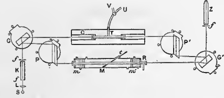


Fig. 6. — Ensemble du thermomètre interférentiel.

qui est celle de la lumière. La matière est la région de l'espace où les perturbations électromagnétiques et lumineuses se propagent avec une vitesse ralentie et variable suivant les milieux.

A une densité donnée d'un gaz correspond toujours un même indice, la température et la pression pouvant être différentes. Tel est le principe de la méthode nouvelle.

Au moyen d'un appareil interférentiel, on décompose un faisceau lumineux en deux parties qui traversent deux tubes remplis d'un même gaz; on note la position initiale des franges d'interférence.

On porte l'un des tubes à la température qu'il s'agit de mesurer, sa pression restant égale à la pression atmosphérique. La densité du gaz diminuant, les franges se déplacent. On diminue alors la pression dans le second tube jusqu'à ce que les franges soient revenues à leur position primitive. Supposons, pour simplifier le raisonnement, que la longueur des deux tubes, à ce moment, soit la même. Les franges étant revenues au zéro, la densité du gaz est la même dans les deux tubes. Or, on connaît la pression et, par suite, la densité du gaz dans le tube froid. On connaît donc la densité du gaz chaud et on en déduit sa température. La description précédente est celle du *thermomètre interférentiel à gaz à pression constante.*

On peut réaliser un *thermomètre interférentiel à gaz à densité constante*, en ramenant les franges non par diminution de la pression dans le second tube (tube froid), mais par augmentation de la pression dans le premier tube (tube chaud). Dans ce cas, le second tube devient inutile et peut être supprimé.

La réalisation de cet appareil présente de grandes difficultés expérimentales dont je n'ai pu triompher que grâce à une série de dispositifs sur lesquels je n'insisterai pas (combinaison des miroirs de Jamin et des parallélépipèdes de Fresnel, élimination des régions à température variable par une méthode de compensation, etc.).

J'ai réussi au moyen de cet appareil à fixer les points essentiels de l'échelle thermométrique à haute température avec une précision qui n'avait pas encore été atteinte et qui n'a guère été dépassée, les recherches des expérimentateurs suivants n'ayant guère fait que confirmer mes nombres.

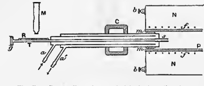


Fig. 7. — Dessin d'une des extrémités du four électrique.

On en aura une idée en comparant les nombres obtenus avant et après moi pour les deux constantes les plus importantes et les plus souvent mesurées au voisinage de 1000° C, les points de fusion de l'argent et de l'or.

	VIOLLE 1879	BARUS 1894	HOLBORN ET WIEN 1895	D. BERTHELOT 1898	HOLBORN ET DAY 1900
Fusion de l'argent.	954°	986°	971°	962°	961°5
Fusion de l'or	1045°	1091°	1072°	1064°	1064°0

Mes recherches m'ont amené à la construction d'une série de fours et de creusets chauffés électriquement et introduisant dans l'obtention des hautes températures une précision comparable à celle qu'on n'obtenait jusque là qu'aux températures moyennes.

Ces recherches ont été appréciées favorablement par les physiciens les plus compétents dans cet ordre d'études. Il me suffira de rappeler la description détaillée qu'en a donnée M. Le Chatelier dans son Ouvrage sur la *Mesure des températures élevées* et de citer les lignes suivantes, qui forment la conclusion du Rapport sur les *Progrès de la Pyrométrie*, présenté par le physicien américain Barus, bien connu pour ses belles recherches dans ce domaine, au Congrès international de Physique de 1900, et imprimé au Tome I des *Rapports* :

« D. Berthelot a imaginé une méthode optique pour la mesure des températures en valeur absolue indépendante de la forme et des dimensions des enveloppes thermométriques et dont la limite supérieure est indéfinie ; car, depuis que nous avons appris, par la découverte de Nernst, que les terres réfractaires deviennent conductrices aux hautes températures, il est devenu possible de

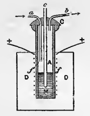


Fig. 8. — Four électrique spécial pour l'ébullition des métaux.

chauffer électriquement les matières les plus infusibles jusqu'aux degrés les plus élevés de l'échelle. Avec un thermostat de ce genre, la méthode de pyrométrie de D. Berthelot marche de pair avec les progrès pratiques les plus avancés réalisés par Moissan ; en d'autres termes, la pyrométrie en valeur absolue est limitée seulement aujourd'hui par la difficulté de la fabrication des appareils en matériaux réfractaires. »

B. — RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES FLUIDES

BIBLIOGRAPHIE

COMPTES RENDUS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

Sur la détermination rigoureuse des poids moléculaires des gaz en partant de leurs densités et de l'écart que celles-ci présentent par rapport à la loi de Mariotte, t. CXXVI, p. 954; 1898.

Comparaison des valeurs des poids atomiques de l'hydrogène, de l'azote et du carbone, déduites de données physiques avec les valeurs déduites de l'analyse chimique, t. CXXVI, p. 1030; 1898.

Sur les poids moléculaires des gaz facilement liquéfiables, t. CXXVI, p. 1415; 1898

Récapitulation des poids atomiques calculés par la méthode des densités limites, t. CXXVI, p. 1501; 1898.

Sur le mélange des gaz, t. CXXVI, p. 1703; 1898.

Sur les mélanges gazeux, t. CXXVI, p. 1857; 1898.

Sur le coefficient de dilatation caractéristique de l'état gazeux parfait, t. CXXVIII, p. 498; 1899.

Sur la relation qui existe entre le poids moléculaire et la densité des fluides, t. CXXVIII, p. 553; 1899.

Sur une relation simple donnant le poids moléculaire des liquides en fonction de leurs densités et de leurs constantes critiques, t. CXXVIII, p. 606; 1899.

Sur le mélange des gaz et la compressibilité des mélanges gazeux (en commun avec M. P. Sacerdote), t. CXXVIII, p. 820; 1899.

Sur l'augmentation de pression produite par le mélange de deux gaz et la compressibilité du mélange, t. CXXVIII, p 1159; 1899.

Sur le calcul de la compressibilité d'un mélange gazeux d'après les compressibilités de ses éléments, t. CXXVIII, p. 1229; 1899.

Sur la valeur de la pression interne dans les équations de Van der Waals et de Clausius, t. CXXX, p. 69; 1900.

Sur le covolume dans l'équation caractéristique des fluides, t. CXXX, p. 115; 1900.

De l'association des molécules chez les corps liquides, t. CXXX, p. 565; 1900.

Sur le volume minimum des fluides, t. CXXX, p. 713; 1900.

Sur un point remarquable en relation avec le phénomène de Joule et Kelvin, t. CXXX. p. 1379; 1900.

Sur la loi des états correspondants, t. CXXXI, p. 173; 1900.

Sur le calcul exact des poids moléculaires des gaz, t. CXLIV, p. 76; 1907.

Sur le calcul de la compressibilité du gaz au voisinage de la pression atmosphérique au moyen des constantes critiques, t. CXLIV, p. 194; 1907.

Sur les poids moléculaires de divers gaz calculés par la méthode des densités limites, t. CXLIV, p. 269; 1907.

Sur le poids moléculaire de l'azote, t. CXLV, p. 65; 1907.

Sur l'échelle des poids moléculaires du gaz. t. CXLV, p. 180; 1907.
Sur la compressibilité des gaz au voisinage de la pression atmosphérique, t. CXLV, p. 317; 1907.

JOURNAL DE PHYSIQUE

Sur une méthode purement physique pour la détermination des poids moléculaires des gaz et des poids atomiques de leurs éléments, 3e série, t. VIII, p. 263; 1899.
Sur le mélange des gaz, 3e série, t. VIII, p. 521; 1899.
Sur une propriété des gaz monoatomiques, 3e série, t. X, p. 611; 1901.

ARCHIVES NÉERLANDAISES DES SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

Quelques remarques sur l'équation caractéristique des fluides, série II, t. V, pages 417-446; 1900.

TRAVAUX ET MÉMOIRES DU BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES

Sur les thermomètres à gaz et sur la réduction de leurs indications à l'échelle absolue des températures. Un Mémoire de 110 pages in-4°, t. XIII, 1903.

RECHERCHES SUR LES ACTIONS CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES DE LA LUMIÈRE ET SPÉCIALEMENT DE LA LUMIÈRE ULTRAVIOLETTE

BIBLIOGRAPHIE

COMPTES RENDUS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
(en collaboration avec M. GAUDECHON).

Effets chimiques des rayons ultraviolets sur les corps gazeux; actions de polymérisation, t. CL, p. 1169; 1910.

Effets chimiques des rayons ultraviolets sur les corps gazeux; actions oxydantes. Combustion du cyanogène et de l'ammoniaque; synthèse de l'acide formique, t. CL, p. 1327; 1910.

Effets oxydants des rayons ultraviolets sur les corps gazeux; peroxydation des composés oxygénés de l'azote et du soufre, t. CL, p. 1517; 1910.

Synthèse photochimique des hydrates de carbone aux dépens des éléments de l'anhydride carbonique et de la vapeur d'eau, en l'absence de chlorophylle, synthèse photochimique des composés quaternaires, t. CL, p. 1690; 1910.

Sur le mécanisme des réactions photochimiques et la formation des principes végétaux; décomposition des solutions sucrées, t. CLI, p. 395; 1910.

Décomposition photochimique des alcools, des aldéhydes, des acides et des cétones, t CLI, p. 478; 1910.

Principaux types de photolyse des composés organiques par les rayons ultraviolets, t. CLI, p. 1349; 1910.

Photolyse des acides à fonction complexe par les rayons ultraviolets. Action des sels d'uranium comme catalyseurs lumineux, t. CLII, p. 262; 1911.

Action comparée des rayons ultraviolets sur les composés organiques à structure linéaire et à structure cyclique. Etude des sels minéraux en solution aqueuse, t. CLII, p. 376; 1911.

La nitrification par les rayons ultraviolets, t. CLII, p. 522; 1911.

Sur la photolyse des alcools, des anhydrides d'acides, des éthers-oxydes et des éthers-sels par les rayons ultraviolets, t. CLIII, p. 383; 1911.

Sur la stabilité des divers types de poudre sans fumée vis-à-vis des rayons ultraviolets, t. CLIII, p. 1220; 1911.

Décomposition photolytique des poudres sans fumée par les rayons ultraviolets. Influence des stabilisants. Etude des poudres avariées, t. CLIV, p. 201; 1912.

Décomposition photolytique des poudres sans fumée, de l'acide picrique et du picrate d'ammoniaque par les rayons ultraviolets, t. CLIV, p. 514; 1912.

Sur le rôle de la longueur d'onde dans les réactions photochimiques. Analogie de la pho-

tochimie des hautes fréquences vibratoires avec la chimie des hautes températures, t. CLIV, p. 1597; 1912.

Sur la longueur d'onde des radiations actives dans la synthèse photochimique des composés ternaires, t. CLIV, p. 1803, 1912.

Sur les radiations efficaces dans la synthèse photochimique des composés quaternaires, dans la polymérisation des divers gaz et dans la photolyse de l'acétone, t. CLV, p. 207; 1912.

Photolyse des sucres à fonction cétonique par la lumière solaire et par la lumière ultraviolette, t. CLV, p. 401; 1912.

Action des rayons ultraviolets sur les carbures d'hydrogène gazeux, t. CLV, p. 521; 1912.

Sur les différents modes de décomposition photochimique du glucose et du galactose suivant la longueur d'onde des radiations, t. CLV, p. 831; 1912.

Sur la photolyse du saccharose par les rayons ultraviolets, t. CLV, p. 1016; 1912.

Photolyse des diverses catégories de sucres par la lumière ultraviolette, t. CLV, p. 1153; 1912.

Photolyse de divers sucres complexes (bioses et trioses) par les rayons ultraviolets, t. CLV, p. 1506; 1912.

Sur les débuts de la photolyse de l'alcool éthylique, de l'aldéhyde éthylique et de l'acide acétique, t. CLVI, p. 68; 1913.

Action des rayons ultraviolets moyens et extrêmes sur l'aldéhyde éthylique : acidification, polymérisation, résinification, t. CLVI, p. 233; 1913.

Sur l'inversion du saccharose par les rayons ultraviolets, t. CLVI, p. 468; 1913.

Sur un actinomètre à lévulose pour les rayons ultraviolets; influence de la concentration sur la vitesse de réaction photochimique, t. CLVI, p. 707; 1913.

Sur la dissociation des composés gazeux par la lumière; gaz hydrogénés des familles du chlore et de l'oxygène, t. CLVI, p. 889; 1913.

Sur la dissociation des composés gazeux par la lumière; gaz hydrogénés des familles de l'azote et du carbone; gaz divers, t. CLVI, p. 1243; 1913.

Synthèse photochimique d'un composé nouveau : l'oxycyanure de carbone, au moyen des rayons ultraviolets, t. CLVI, p. 1766; 1913.

Sur la préparation de l'oxycyanure de carbone, t. CLVI, p. 1990; 1913.

Sur les réactions d'addition entre l'oxyde de carbone et d'autres gaz sous l'influence des rayons ultraviolets, t. CLVII, p. 129; 1913.

Sur le rôle des sels d'uranium comme catalyseurs photochimiques, t. CLVII, p. 333; 1913.

REVUE GÉNÉRALE DES SCIENCES

Les effets chimiques des rayons ultraviolets. Mémoire de 38 pages; 30 avril 1911.

MÉMOIRES DE LA SOCIÉTÉ DES INGÉNIEURS CIVILS DE FRANCE

Les rayons ultraviolets et leurs applications pratiques; un Mémoire de 96 pages; décembre 1911.

REVUE SCIENTIFIQUE

Les rayons ultraviolets et les actions vitales; un Mémoire de 15 pages; 1912.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ INTERNATIONALE DES ÉLECTRICIENS

Les lampes en quartz à vapeur de mercure dans le vide; leur emploi à l'éclairage et à la production de radiations ultraviolettes; leurs altérations lentes ou brusques; un Mémoire de 34 pages; 1912.

Sur les lampes à vapeur de mercure et la stérilisation de l'eau par les rayons ultraviolets ; un Mémoire de 18 pages ; mars 1913.

A propos des lampes à vapeur de mercure et de leur emploi au redressement des courants alternatifs et à la stérilisation ; un Mémoire de 8 pages ; avril 1913.

COMMUNICATIONS FAITES A L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Les rayons ultraviolets et le rôle de la lumière dans les échanges de matière et d'énergie entre animaux et végétaux. Lecture faite le 11 juin 1912.

Interprétation dynamique du rôle des ferments fondée sur l'analogie de leurs actions chimiques avec celles de la lumière. Lecture faite le 24 décembre 1912.

Sur le rôle de la longueur d'onde dans les actions biologiques de la lumière. Lecture faite le 11 novembre 1913.

A. — Rôle de la lumière en chimie biologique. Caractère propre de la lumière ultraviolette : son haut potentiel énergétique.

La chaleur, l'électricité, la lumière sont sans doute les trois agents physiques qui jouent le plus grand rôle dans la nature, et en particulier dans la nature vivante. Le rôle de la chaleur a été le premier approfondi scientifiquement, et les recherches que lui ont consacrées les physiologistes et les médecins depuis trois siècles sont innombrables. L'étude de l'électricité est plus récente, et ses grandes applications médicales datent d'il y a deux siècles à peine : le XVIIIe siècle a vu naître la franklinisation (électricité statique); le XIXe a assisté successivement à la naissance et aux développements de la galvanisation (courants continus), de la faradisation (courants induits variables) et de la d'arsonvalisation (courants de haute fréquence).

L'emploi médical et curatif de la lumière (photothérapie), s'il a été vaguement pressenti depuis longtemps, n'a commencé à prendre d'importance et à se généraliser que vers la fin du XIXe siècle : il reste encore beaucoup à faire dans ce domaine.

La lumière ordinaire ou lumière visible n'exerce dans la plupart des cas sur les organismes vivants qu'une action lente et difficile à mesurer; de même ses réactions chimiques, — bien que l'une d'entre elles, la réduction des sels métalliques en présence de matières organiques, ait donné lieu à une application grandiose, la photographie, — sont en nombre assez limité. Mais depuis longtemps physiologistes et chimistes ont remarqué que les effets chimiques de la lumière, presque nuls avec les rayons rouges, qui représentent des vibrations lentes de l'éther, sont plus accentués avec les rayons bleus et violets qui représentent des vibrations plus rapides. La progression continue quand on s'adresse à des vibrations encore plus rapides, les vibrations ultraviolettes, qui, bien qu'invisibles à nos yeux, constituent la forme la plus active de la lumière.

La raison en tient, comme je l'ai indiqué, à ce que la *fréquence vibratoire joue*

pour l'énergie rayonnante, le rôle de potentiel, que la température joue pour l'énergie calorifique.

Or, il résulte du principe de Carnot, que le rendement mécanique ou valeur utilisable de l'énergie ne dépend pas seulement de sa *quantité*, mais de sa *qualité*. Une calorie à 1000° représente exactement la même quantité d'énergie qu'une calorie à 100°, mais sa valeur utilisable est toute autre. C'est pour cela que la *chimie des hautes températures, la chimie du four électrique*, a donné des résultats nouveaux et insoupçonnés. L'emploi des radiations ultraviolettes m'a permis, dans une série systématique d'expériences poursuivies en collaboration avec M. Gaudechon, d'inaugurer une *photochimie des hautes fréquences vibratoires qui présente un parallélisme frappant avec la chimie des hautes températures, et dans laquelle la lampe en quartz à vapeur de mercure joue le rôle du four électrique.*

L'excellent rendement des hautes températures annoncé par le principe de Carnot se traduit en chimie par la production des systèmes endothermiques ou explosifs qui représentent des réservoirs d'énergie. C'est ce que montre le tableau suivant sur l'état comparé de divers systèmes chimiques à basse et à haute températures.

TEMPÉRATURE ORDINAIRE	HAUTE TEMPÉRATURE
Eau liquide (H^2O) : corps inerte.	Gaz tonnant ($H^2 + O$), le plus puissant explosif connu sous un poids donné.
Anhydride carbonique gazeux (CO^2) : gaz inerte.	Mélange tonnant carbonique ($CO + O$).
Oxygène : gaz non explosif.	Ozone : corps explosif.
Carbone et hydrogène : mélange inerte.	Acétylène (C^2H^2) : composé explosif.

Or, toutes ces réactions de haute température s'obtiennent dès la température ordinaire, quand on irradie les corps au moyen des rayons ultraviolets : ils décomposent l'eau en gaz tonnant, l'anhydride carbonique en mélange tonnant carbonique et polymérisent l'oxygène en ozone, etc. En un mot, ils *relèvent le potentiel énergétique des systèmes chimiques.*

B. — Emploi de la lumière ultraviolette pour la reproduction du mécanisme de l'assimilation chlorophyllienne. Purification des atmosphères confinées.

L'application la plus frappante que nous ayons faite de ce principe a consisté à *reproduire au moyen des rayons ultraviolets le mécanisme fondamental de restauration de l'énergie chimique qui fonctionne dans le monde : le mécanisme de l'assimilation chlorophyllienne.*

Lavoisier a montré que la respiration n'est autre chose qu'une *combustion* dans laquelle la machine animale, tout comme une machine à vapeur, brûle son

combustible, c'est-à-dire ses hydrates de carbone, son sucre, etc., et transforme son carbone en anhydride carbonique et son hydrogène en vapeur d'eau. L'anhydride carbonique, la vapeur d'eau sont des corps dégradés, des systèmes chimiques à bas potentiel, comparables à des pierres qui ont roulé au bas d'une pente.

La restauration de l'énergie chimique dans le monde se fait au moyen des plantes vertes pourvues de chlorophylle, qui, sous l'action du soleil, réalisent *une véritable anticombustion*, c'est-à-dire régénèrent les sucres et hydrates de carbone des tissus végétaux aux dépens de l'anhydride carbonique et de la vapeur d'eau de l'air. Ensuite, l'animal herbivore mange la plante, le carnivore mange l'herbivore, et le cycle recommence.

Il y a donc là un mécanisme de restauration d'énergie, qui, *théoriquement*, devrait pouvoir être reproduit dans nos laboratoires au moyen de l'emploi des hautes températures ; mais *pratiquement*, la chose est impossible, parce qu'à de telles températures tous les corps organiques qui sont des édifices fragiles et délicats seraient détruits.

Nous avons réussi à *lever cette antinomie* par l'emploi de *la lumière ultraviolette, qui a les mêmes vertus énergétiques que les hautes températures, sans en avoir les effets destructeurs.*

En exposant aux rayons ultraviolets un mélange d'eau et d'acide carbonique, le premier effet est une double décomposition : l'acide carbonique se dédouble en oxyde de carbone et oxygène ; la vapeur d'eau se dédouble en hydrogène et oxygène. Le potentiel du système est donc immédiatement relevé. Or l'oxyde de carbone est un composé incomplet qui tend toujours à se saturer : il se combine sous l'influence de la lumière ultraviolette à l'hydrogène, qui se trouve, comme lui, à l'état naissant, et de cette réunion résulte le plus simple des hydrates de carbone : l'aldéhyde formique, qui se condense et se polymérise ensuite pour donner les sucres végétaux. On voit avec quelle simplicité, le sucre qui est le type des aliments énergétiques, se produit aux dépens de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau de l'air. La lumière ultraviolette nous permet donc de réaliser, en dehors de la matière vivante, *in vitro* les mêmes synthèses que les plantes, et théoriquement on pourrait concevoir la suppression des champs de blé, des cultures de céréales ou de légumineuses, etc., et leur remplacement par de vastes usines où des lampes à mercure rempliraient les fonctions des plantes et fabriqueraient nos aliments aux dépens des gaz de l'air.

Les réactions précédentes comportent une application physiologique importante: un animal placé dans un espace clos, dans une chambre, où l'air ne se renouvelle pas (tel est, par exemple, le cas pour l'équipage d'un sous-marin) transforme peu à peu l'oxygène, gaz de la vie, en acide carbonique, gaz irrespirable, et meurt asphyxié. Mais si, comme l'a montré Priestley, on place aux côtés d'un animal enfermé dans une cloche de verre, une plante verte, et qu'on expose le tout au soleil l'animal continue à vivre : la plante, en effet, purifie l'air vicié par l'animal ; elle décompose l'acide carbonique et restitue à l'atmosphère l'oxygène, le gaz vital. Or, j'ai constaté qu'ici encore la lampe à mercure joue le même rôle purificateur

que la plante verte au soleil. Il suffit de faire circuler autour d'une telle lampe de l'air humide, vicié par la respiration et devenu irrespirable par défaut d'oxygène, pour le voir peu à peu s'enrichir en oxygène et redevenir respirable. Il est permis d'espérer que de tels procédés serviront un jour à purifier l'air des sous-marins et des espaces clos qui ne peuvent être ventilés.

C. — Photosynthèses diverses effectuées avec les rayons ultraviolets.

Les recherches précédentes ont permis de réaliser la *photosynthèse des composés ternaires* (carbone, oxygène, hydrogène), en commençant par le plus simple d'entre eux, *l'aldéhyde formique*, aux dépens de deux gaz minéraux simples existant dans l'atmosphère, l'acide carbonique et la vapeur d'eau. Faisant un pas de plus, nous avons obtenu la *photosynthèse des composés quaternaires* (carbone, oxygène, hydrogène, azote), en partant également des deux gaz minéraux les plus simples et les plus répandus, qui contiennent les quatre éléments constitutifs, à savoir l'acide carbonique et le gaz ammoniac. Sous l'influence des rayons ultraviolets, le mélange des gaz carbonique et ammoniac donne naissance au plus simple des composés quaternaires, *l'amide formique*, qui représente le point de départ des substances albuminoïdes ou protéiques, base de la matière vivante, tout comme l'aldéhyde formique représente le point de départ des sucres, des polysaccharides, des amidons et des celluloses.

Dans ces diverses synthèses, l'acide carbonique n'entre pas immédiatement en combinaison, mais est d'abord ramené par les rayons ultraviolets à l'état d'oxyde de carbone, composé non saturé, très apte à donner des produits d'addition. Cette faculté nous a permis d'obtenir avec l'oxyde de carbone et le cyanogène un composé organique nouveau, de structure très simple, mais qui n'avait pas été préparé jusqu'ici par les voies chimiques ordinaires, *l'oxycyanure de carbone*. La propriété essentielle de ce corps est de se dédoubler par hydrolyse en acide carbonique et acide cyanhydrique. Cette réaction en fait un toxique redoutable. C'est là *le premier exemple d'un corps nouveau préparé par voie de photosynthèse.*

D. — Actions de polymérisation.

Les rayons ultraviolets jouissent d'un grand pouvoir de polymérisation ; le degré de condensation atteint est tout de suite très élevé, comme on voit pour l'acétylène où l'on n'obtient pas de benzène, mais un polymère solide : *ces traits se retrouvent également dans les synthèses effectuées par les végétaux.*

Les facultés polymérisantes des rayons se manifestent sur les carbures organiques non saturés contenant des liaisons doubles (éthyléniques) ou triples (acétyléniques).

L'éthylène est polymérisé sous forme d'un liquide cireux qui bout un peu

au-dessus de 100° et rappelle le caprylène. C'est la première fois que l'on a réussi à polymériser ce gaz.

L'acétylène se précipite au bout de quelques secondes sous forme d'un solide jaune fauve. Son homologue supérieur, l'allylène, se précipite sous forme d'un solide blanchâtre.

Le méthane, type des carbures saturés, n'a pas de tendance à la polymérisation : il n'est pas modifié par les rayons ultraviolets, mais leur aptitude condensante se retrouve quand le méthane est en présence d'oxygène : il perd de l'hydrogène, et forme des homologues très condensés du groupe des paraffines, inattaquables par les acides sulfurique ou azotique bouillants. En même temps, il se produit de l'eau et un peu d'anhydride carbonique. Des réactions de ce genre peuvent avoir joué un rôle aux époques géologiques, dans la formation des pétroles, et contribué à enlever de l'atmosphère une partie du gaz méthane dégagé par les volcans ou les sources, ou formé dans la décomposition des matières végétales.

Enfin les rayons ultraviolets condensent le cyanogène gazeux en paracyanogène solide ; l'action est presque immédiate. Rappelons également qu'ils polymérisent l'ozone, mais en faible proportion.

D. — Réactions d'oxydation.

En raison de leur importance, les phénomènes d'oxydation méritent d'être étudiés à part.

On a remarqué depuis longtemps que l'activité de l'oxygène de l'air s'exalte sous l'influence de la lumière : ce phénomène se traduit par l'oxydation des huiles, des résines, des cires, des vernis ; il est utilisé dans le blanchiment des toiles et tissus.

Les rayons ultraviolets possèdent cette faculté oxydante à un degré extrême ; elle tient en partie à la formation d'ozone, mais dépasse celle de l'ozone dans les mêmes conditions.

On réalise ainsi la *combustion à froid* d'un grand nombre de corps : les corps organiques contenant du carbone et de l'hydrogène sont souvent amenés du premier coup aux termes ultimes de la combustion : anhydride carbonique et vapeur d'eau.

Les faits sont très nets sur les corps gazeux.

L'hydrogène est brûlé totalement par l'oxygène avec formation de vapeur d'eau. La réaction est particulièrement facile avec l'hydrogène naissant dégagé par décomposition photolytique du gaz ammoniac.

Le gaz ammoniac est brûlé avec formation d'azote et d'eau :

$$4AzH^3 + 3O^2 = 2Az^2 + 6H^2O.$$

Le cyanogène est brûlé avec production d'anhydride carbonique et d'azote :

$$C^2Az^2 + 2O^2 = 2CO^2 + Az^2.$$

Au moment où l'on s'occupait, en mai 1910, des effets toxiques qui pourraient être produits par l'introduction dans l'atmosphère terrestre du cyanogène de la comète de Halley, nous fîmes remarquer que ce gaz serait brûlé par l'oxygène dans les couches supérieures de l'atmosphère, où le rayonnement ultraviolet du soleil est très actif.

Parfois, l'oxydation des corps organiques ne va pas jusqu'à la combustion totale et s'arrête au stade acide : c'est ce qui arrive avec les mélanges d'acétylène et d'oxygène, ou encore d'éthylène et d'oxygène : on réalise ainsi très simplement la synthèse du premier terme des acides organiques : l'acide formique.

Ces actions oxydantes se manifestent aussi dans la peroxydation des composés oxygénés de l'azote et du soufre. Dans le rayonnement ultraviolet, l'oxygène n'oxyde pas l'azote libre; mais, par contre, les gaz protoxyde d'azote Az^2O ou bioxyde d'azote AzO sont décomposés partiellement en azote et oxygène, et l'oxygène libre se porte sur le gaz non décomposé pour donner les oxydes supérieurs de l'azote, qui attaquent le mercure avec formation de nitrites et nitrates.

Une application remarquable de ces facultés oxydantes est celle qui a trait à la nitrification des composés ammoniacaux ou azotés.

On sait que la nitrification naturelle des composés organiques ou ammoniacaux se produit sous l'influence des ferments; elle a lieu en deux stades : un premier ferment (ferment nitreux) amenant l'azote ammoniacal au stade nitreux, et un second ferment peroxydant l'azote nitreux jusqu'au stade nitrique.

Or, nous avons trouvé que *les rayons ultraviolets, en présence d'oxygène ou simplement d'air, réalisent la nitrification à froid* (35° *à* 50°), *mais jusqu'au stade nitreux seulement*, des solutions aqueuses d'ammoniaque, des sels ammoniacaux forts ou faibles (sulfate, chlorhydrate, bicarbonate), de corps azotés variés (urée, méthylamine, guanidine, etc.).

Étant donnée l'importance que présente pour l'agriculture la fabrication synthétique des engrais azotés et les faibles rendements ainsi que les difficultés techniques des procédés actuels d'oxydation de l'azote à haute température appliqués dans les usines hydro-électriques des Alpes et de Norvège, les procédés d'oxydation à froid méritent de retenir l'attention.

F. — La photolyse.

L'emploi systématique de la lumière ultraviolette m'a permis de constater que bien loin d'être un phénomène exceptionnel, comme on le croyait jusqu'ici, la *photolyse* ou décomposition par la lumière, se présente à certains égards comme un phénomène plus général que l'*électrolyse* ou décomposition par l'électricité.

L'électrolyse ne s'exerce que sur certaines catégories spéciales de corps (acides, bases, sels). Encore faut-il qu'ils soient fondus ou dissous dans l'eau. La plupart des corps purs ou des composés organiques ne sont pas des électrolytes.

Il en va autrement de la photolyse, qui décompose la plupart des corps organiques isolants : alcools, aldéhydes, acides, cétones, sucres, etc.

En outre, fait très remarquable, *la décomposition photolytique d'un corps donne les mêmes produits, quel que soit son état physique : solide, liquide, gazeux ou dissous.*. C'est ce que nous avons vérifié sur l'eau liquide et la vapeur d'eau; sur le gaz ammoniac et la dissolution ammoniacale; sur le lactate de chaux solide ou en solution aqueuse; sur l'urée solide ou en solution aqueuse; sur l'acide tartrique solide ou en solution aqueuse; sur l'acétone pure ou en solution aqueuse, etc.

La décomposition photolytique des corps organiques solides avec dégagement abondant de gaz est un résultat imprévu. On se serait attendu à une action superficielle des radiations, s'arrêtant rapidement et n'aboutissant qu'à des changements de coloration ou à des altérations de surface, et non pas à une altération profonde.

Les dégagements gazeux de la photolyse rappellent à certains égards ceux de la fermentation; ce n'est d'ailleurs là *qu'une des multiples analogies d'action des rayons ultraviolets et des ferments*. Très remarquable est la similitude de leur rôle en tant que catalyseurs accélérant la vitesse des réactions et abaissant leur température. Comme la lumière agit sur les corps par le mouvement vibratoire qu'elle leur communique, il est vraisemblable qu'il en est de même des ferments.

L'identité des produits de photolyse obtenus avec un corps, quel que soit son état physique, donne à penser que le premier effet des rayons ultraviolets est d'amener les diverses formes (solide, liquide, gazeuse) de ce corps à un état commun : celui qui résulte de la dissociation des radicaux réagissants à l'état d'ions. On sait d'ailleurs que les rayons ultraviolets exercent une action énergique aussi bien sur les solides ou les liquides, qu'ils pulvérisent, que sur les gaz et vapeurs, dans lesquels ils déterminent la formation de noyaux électrisés et de centres de condensation.

Donnons ici à titre d'exemple quelques analyses de gaz dégagés par les principales fonctions chimiques. Voici les deux premiers termes des trois grandes fonctions oxygénées primaires de la série grasse.

Produits de décomposition d'alcools, d'aldéhydes et d'acides par les rayons ultraviolets.

PRODUITS	ANHYDRIDE CARBONIQUE	OXYDE DE CARBONE	HYDROGÈNE	CARBURES méthane	CARBURES éthane	CARBURES butane
Alcool éthylique	0	22	63	0	15	0
Alcool propylique	0	16	69	0	0	15
Aldéhyde éthylique	5	39	33	0	23	0
Aldéhyde propylique	6	37	37	0	0	20
Acide acétique	41	14	13	13	19	0
Acide propionique	41	15	15	15	0	14

Chacune des grandes fonctions organiques est caractérisée par un mode de décompósition spécial.

Dans le cas des *alcools*, *l'anhydride carbonique est absent*; *l'hydrogène domine* et forme environ les 2/3 du volume total. Cette proportion se retrouve dans les termes plus élevés : ainsi, avec les alcools butylique et heptylique, la proportion d'hydrogène est de 70 p. 100.

Quand on passe du groupement alcool CH^2OH au *groupement aldéhyde* COH, qui est plus oxydé, *l'anhydride carbonique* apparaît à petite dose; la proportion d'*hydrogène* diminue, et *le gaz oxyde de carbone devient prédominant*. Sa proportion devient encore plus forte dans les termes élevés de la série.

Quand on passe du groupement aldéhyde COH au *groupement acide* CO^2H, qui est le plus oxydé de tous, *l'anhydride carbonique devient prédominant*, en même temps que la proportion d'hydrogène et d'oxyde de carbone diminue.

Dans les composés précédents à structure linéaire, de type RX, il convient de considérer, outre le groupement fonctionnel X, le radical carburé R qui lui est joint (CH^3 ou C^2H^5 dans les exemples ci-dessus) : les radicaux de deux molécules voisines se soudent pour donner les carbures R^2; à savoir l'éthane CH^3CH^3 dans le cas des composés éthyliques, le butane $C^2H^5C^2H^5$ dans le cas des composés propyliques; les carbures R^2 sont à l'état liquide ou solide dans les termes plus élevés.

La photolyse — contrairement à l'électrolyse — ne tend pas à couper les longues chaînes droites.

Par contre, lorsque les corps ont une structure ramifiée, et portent des groupes CH^3, la photolyse détache ces chaînes pour donner du gaz méthane : le fait s'observe aussi bien pour les isomères ramifiés des alcools primaires (alcool isobutylique, par exemple) que pour les alcools secondaires, les aldéhydes, les cétones ou les acides.

Les adhéhydes secondaires ou *cétones* se décomposent avec une facilité exceptionnelle par les rayons ultraviolets; avec l'acétone, on obtient en quelques minutes des volumes égaux d'oxyde de carbone et d'éthane :

$$CH^3.CO.CH^3 = CH^3.CH^3 + CO.$$

La décomposition des cétones *ne donne pas de gaz hydrogène*, ce qui la distingue de celle des aldéhydes, et répond bien à la différence des groupements fonctionnels aldéhyde COH et cétone CO.

D'une manière générale, l'activité de la photolyse se ralentit quand on avance dans une même série linéaire : les termes élevés des alcools, comme l'éthal, qui est solide, donnent dix à vingt fois moins de gaz que les premiers termes.

Si les corps à *structure linéaire* (série grasse) sont décomposés facilement, les corps à *structure cyclique* sont très stables vis-à-vis de la lumière, comme ils le sont d'ailleurs vis-à-vis de la chaleur ou des principaux agents chimiques. Ainsi les corps aromatiques étudiés (benzène, acide benzoïque, phénol, alcool benzylique,

aldéhyde benzoïque, etc.) n'ont montré ni dégagement gazeux, ni transformation apparente du produit.

Cette *stabilité des noyaux cycliques, qui contraste avec l'instabilité des chaînes droites ou ramifiées*, se constate non seulement dans le noyau aromatique, mais dans les autres noyaux fermés, tels que le noyau pentagonal azoté du pyrrol, le noyau pentagonal oxygéné du furfurol, le noyau hexagonal azoté de la pyridine, etc.

Elle ne se retrouve pas dans les *composés d'addition hydrogénés* dérivés des précédents, dans lesquels les doubles liaisons du noyau ont disparu; la lumière tend à leur enlever leur hydrogène pour les ramener à la forme stable qui est celle à liaisons alternativement simples et doubles. Ainsi la pipéridine (pyridine hexahydrogénée) donne un dégagement d'hydrogène pur: il en est de même des hydrures de naphtalène.

G. — Reproduction des principaux types de fermentations, au moyen des rayons ultraviolets. Les digestions artificielles par la lumière. Interprétation dynamique du rôle des diastases.

Les tissus des êtres vivants sont le théâtre d'actions chimiques incessantes qui ne diffèrent pas en principe de celles qui ont lieu dans les corps bruts, et qui se rattachent aux mêmes types généraux : dédoublement, oxydation, hydratation, etc.

Mais tandis que les réactions dont use le chimiste dans son laboratoire sont le plus souvent brutales et violentes, celles de la nature sont presque toujours graduées et ménagées.

Pour oxyder les corps, le chimiste a recours à l'acide nitrique, au permanganate ou au chlorate de potasse, etc. ; pour les déshydrater, à l'acide sulfurique, à l'acide phosphorique, au chlorure de zinc, etc.; tous réactifs qui détruiraient en peu d'instants les tissus vivants.

Les milieux organiques sont toujours voisins de l'équilibre, c'est-à-dire, en chimie, de la neutralité : les liquides sont ou bien neutres, ou faiblement acides, ou légèrement alcalins.

Pour réaliser dans ces milieux presque indifférents des processus chimiques analogues à ceux qui se produisent dans nos cornues sous l'action d'acides corrosifs ou de bases caustiques, la nature fait usage de substances qui n'ont pas leurs analogues dans la boîte à réactifs du chimiste : ce sont les ferments solubles ou diastases.

Leur rôle est paradoxal : car bien qu'agissant à dose minime, ils mettent en branle des quantités énormes de matière et d'énergie; en outre, contrairement aux réactifs chimiques ordinaires, ils ne se consomment pas en travaillant.

Le mode d'action d'une diastase, au point de vue énergétique, consiste seulement à déclancher un processus qui avait tendance à se produire de lui-même, mais était arrêté par des résistances passives; il est analogue à celui de la pierre, qui

en glissant sur une pente couverte de neige, fait naître l'avalanche qui va englontir le village situé au fond de la vallée.

Pour expliquer leur efficacité, on a d'abord cherché, comme il était naturel, dans la voie qui a mené en chimie organique à tant de brillants succès : on a demandé la clef de leur rôle à leur formule de constitution. Ces essais sont restés stériles; la chimie analytique n'a même pas pu arriver à fixer la formule brute des diastases les plus communes; à plus forte raison, on ignore leur formule développée.

Là où les considérations d'ordre *statique* se sont montrées impuissantes, il m'a paru que les considérations *dynamiques* méritaient d'être mises à l'épreuve.

Une substance n'est pas caractérisée d'une manière moins précise par son mode de mouvement que par sa formule chimique; on sait combien sont caractéristiques les spectres d'émission ou les spectres d'absorption des corps, qui sont la traduction, sous une forme visible à nos yeux, des mouvements des atomes.

L'efficacité de corps tels que les diastases peut-tenir aussi bien à leur mode de mouvement qu'à leur constitution matérielle : c'est la thèse qu'a déjà développée avec une grande vigueur un des plus originaux biologistes de notre époque, M. Félix Le Dantec.

C'est porter un coup sérieux à la théorie matérialiste des diastases que reproduire les principaux types de réactions diastasiques, sans addition de corps étrangers, au moyen d'énergies vibratoires venues du dehors.

De fait, j'ai réussi en plaçant dans un ballon en cristal de roche, irradié par les rayons ultraviolets, des substances organiques variées, à réaliser successivement les réactions des ferments oxydants, hydrolysants, nitrifiants, etc.

La fécondité de ce point de vue se manifeste d'une façon particulièrement saisissante si nous examinons ce qui concerne la nutrition animale.

La plupart des aliments de l'homme (sucres, graisses, albuminoïdes) ne sont pas directement assimilables par l'organisme; ce sont des édifices chimiques trop compliqués. Pour qu'ils deviennent digestibles, il est nécessaire que leurs grosses molécules soient dédoublées et disloquées par l'action des ferments.

Considérons par exemple le sucre de canne et les autres polysaccharides, qui sont les représentants-types des aliments énergétiques. Ces corps ne sont directement ni fermentescibles, ni assimilables par les animaux. Pour qu'ils le deviennent, il faut qu'ils soient préalablement scindés en sucres simples.

Ainsi, le premier stade de la fermentation du sucre de canne est son dédoublement par l'invertine ou sucrase comme l'a indiqué M. Berthelot qui découvrit cette diastase : c'est seulement quand ce dédoublement a eu lieu que se produit le second stade de la fermentation caractérisé par le dégagement abondant d'acide carbonique.

Or la marche du phénomène est analogue avec les rayons ultraviolets. Soit dans des expériences lentes, à la lumière solaire, prolongées pendant près d'une année sur le sommet d'une tour à Meudon, soit dans des expériences plus rapides d'exposition devant la lampe à mercure en quartz du laboratoire, j'ai toujours constaté une première phase, consistant dans le dédoublement du saccharose en

glucose et lévulose sans dégagement gazeux, puis une seconde phase, caractérisée par le dégagement gazeux.

Il en va de même pour les autres disaccharides, tels que le maltose, le lactose, la gentiobiose, ainsi que pour les trisaccharides tels que le raffinose ou le mélézitose. Dans le cas de ces derniers, on sait par les belles recherches de M. Bourquelot que la dislocation se fait en plusieurs temps : une première diastase dédouble la molécule de triose en une molécule de biose et une molécule de monose; une seconde diastase différente de la première parachève ce travail chimique et dédouble la molécule de biose en deux molécules de monoses. Les rayons ultraviolets accomplissent ces mêmes dédoublements, mais ils les effectuent simultanément, c'est-à-dire qu'ils paraissent aptes à remplacer les diverses diastases d'hydratation.

La scission des sucres, des graisses, des corps protéiques, a lieu dans notre tube digestif sous l'action de ferments spéciaux contenus dans le suc salivaire, le suc gastrique, le suc intestinal : tels sont l'invertine, la ptyaline, la pepsine, la trypsine, la lipase, etc.

Les physiologistes ont bien mis en lumière le rôle des ferments en réalisant des *digestions artificielles* en dehors de l'organisme. Il leur a suffi de placer les aliments dans des marmites chauffées à l'étuve à une température physiologique, c'est-à-dire voisine de 40° et de les additionner de diastases, pour voir se succéder les divers stades de la digestion.

Eh bien! on reproduit de même les phénomènes de digestion artificielle des diverses classes d'aliments (sucrés, gras, protéiques) dans les conditions d'asepsie rigoureuse assurées par le contact du mercure, en l'absence de diastases, par simple irradiation des aliments placés dans un ballon de cristal de roche au moyen des rayons ultraviolets. Il s'agit donc ici *d'une digestion artificielle par la lumière et en l'absence de diastases*. Et il est fort possible que la thérapeutique de l'avenir, après avoir épuisé les effets des *bains de lumière externe*, ait recours à des *bains de lumière interne* et réussisse à améliorer les digestions des dyspeptiques, non plus en leur donnant des cachets de pepsine, mais en leur introduisant dans l'estomac de minuscules lampes, chargées de fournir à la dose voulue le rayonnement ultraviolet.

Quoi qu'il en soit de ces applications futures, il est clair que la reproduction des fermentations diastasiques, sans addition d'aucun corps matériel au moyen d'une simple excitation vibratoire, est un phénomène nouveau et d'une haute portée pour l'intelligence du mode d'action des diastases, — de ce mode d'action si énigmatique encore, et pourtant si important que Claude Bernard n'a pas craint de dire qu'il fallait y chercher le secret de la vie.

TABLE DES MATIÈRES